

補助事業番号 2021M-122

補助事業名 2021年度 水と窒化鉄からの常温常圧アンモニア合成法の開発 補助事業

補助事業者名 東京都市大学工学部応用化学科動的解析化学研究室 江場宏美

## 1 研究の概要

現在、工業的なアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の生産法としては地球環境への負荷の高いハーバー・ボッシュ法が用いられているため、これに代わる温和なプロセスの開発を進める必要がある。本研究では全く新しいアンモニア合成法として、安価な窒化鉄と水を原料とする方法を提案する。この反応系に、温暖化効果ガスとして削減が求められている二酸化炭素を加えると、反応は常温常圧で進行し、さらに二酸化炭素は炭酸鉄として固定化され、すなわち大気中への放出を抑えることができるメリットもある。本事業では、この反応の基本的な現象の解明と、アンモニア生成効率の向上をめざした。具体的には次のとおりである。

この反応は窒化鉄と水との間の酸化還元反応であるが、反応の原料と生成物の量を分析すると、アンモニア生成量などにおいて単純な化学反応式に一致しない部分が見られ、実際の反応過程には未解明の部分がある。また、二酸化炭素の触媒的作用によって常温常圧下での反応が進行すると考えられるが、そのメカニズムの詳細はわかっていない。

そこで本研究では、反応原料と生成物の定量分析や組成分析により物質収支を確認し、反応過程の実際を明らかにすることを目的とした。さらに本反応のメカニズムとして、反応の原料である窒化鉄内部を窒素原子が拡散することで、窒化鉄表面において窒素原子と、炭酸水から生成した水素原子が化合してアンモニアを生成する過程を予想した。窒化鉄には様々な種類のものがある。組成や結晶構造の異なるものが存在し、アンモニアの生成効率も異なる。そこで、窒化鉄の反応性を比較し、構造等との関連を確認することで、アンモニア生成に適した窒化鉄の種類を決定し、かつ窒素原子移動の原理を明確にすることで、さらにアンモニア生成を有利とする条件などを検討していく。

以上の検討結果を総合して、窒化鉄と炭酸水とからのアンモニア生成反応の効率化を進め、常温常圧においても速い速度と収量でアンモニアを合成できる条件を見出し、アンモニア合成プロセスとして開発するための検討を進めた。

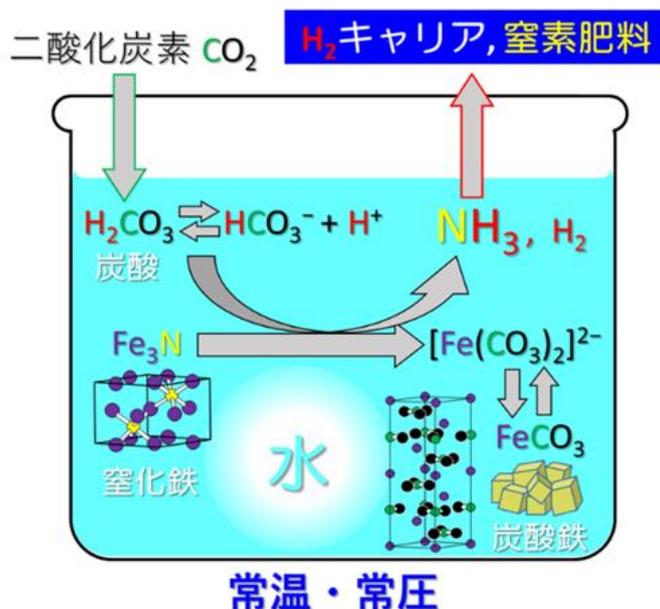


図1 窒化鉄と炭酸水の反応によるアンモニア生成

## 2 研究の目的と背景

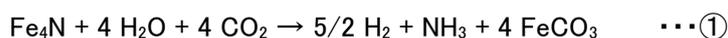
従来のような高圧や高温条件が不要で、簡便なシステムで稼働できる新規のアンモニア合成プロセスを提供する。アンモニア生成反応の反応式と過程、反応機構を解明し、また水素生成量との比較、その他の副反応の存在と抑制方法を確認することで最適な合成条件を見出して効率化を進める。

本研究によって合理的な反応の経路を探ることで、本反応以外の手法によるアンモニア合成法開発の研究に対しても役立つ知見を与えることができると期待される。

## 3 研究内容(<https://www.esse.tcu.ac.jp/labs/nano1/jka/>)

### (1) 化学量論性の評価と反応過程の解明に関する研究

窒化鉄(Fe<sub>4</sub>N)と炭酸水との間の酸化還元反応によりアンモニア(NH<sub>3</sub>)が生成し、その理想的な化学反応は次のとおりである。



しかし反応物と生成物の物質量の比に化学量論比からのずれが見られ、定量分析や組成分析を進めて、反応の実際や、副反応の存在について分析を行った。

窒化鉄と炭酸水との反応により生成するアンモニアと水素(H<sub>2</sub>)の物質量を定量したところ、①式と比べて、アンモニア生成量が多く、見かけ上水素生成が抑制されていることが確認された。すなわちアンモニア生成が有利にはたらくことがわかった。アンモニア生成量は窒化鉄消費量に比べて見かけ上大きく、窒化鉄格子間からNが拡散・脱出して反応していることがわかった。

反応温度を室温～55°まで上昇させると、高温になるほど水素の割合が高くなることがわかった。アンモニア生成および水素生成の活性化エネルギーをそれぞれ見積もったところ、前者のほうが格段に小さく、アンモニア生成が有利であることが確認された。今後さらに詳細な反応過程の解明を進めたい。

固相のX線回折測定により窒化鉄の消費量と炭酸鉄の生成量を定量し、アンモニアおよび水素の生成量と比較したところ、Feの酸化とHの還元生成の物質量比は良好な対応を示した。一方で、窒化鉄消費量に比べて炭酸鉄FeCO<sub>3</sub>生成量が少なかった。したがって、Fe水酸化物(Fe(OH)<sub>3</sub>、FeOOH)などの非晶質成分が含まれている可能性が考えられた。固相の元素組成分析を実施したところHが検出され、Fe水酸化物が副生している可能性の高いことがわかった。Fe水酸化物は副反応の進行により生成している可能性があるが、一方で、FeCO<sub>3</sub>が酸化分解した場合にも生成する。したがって、FeCO<sub>3</sub>の酸化分解を防ぐとともに、副反応の存在可能性について引き続き分析していく。

### (2) 炭酸塩の添加による反応促進と反応機構解析

炭酸ナトリウムNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の添加により反応速度が向上し、特にアンモニア生成量が増えることが

確認された。反応速度の温度変化よりアレニウスプロットを行って活性化エネルギーを求めたところ、活性化エネルギーは炭酸ナトリウム添加により低下する傾向が見られた。炭酸塩の添加によっては、反応系内の炭酸種濃度が増加するだけでなく、水相のpHが上昇するため気液平衡による水相へのCO<sub>2</sub>の溶解が促進される。窒化鉄中のFeが炭酸H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および炭酸水素イオンHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>を還元しHが生成するため、これらの濃度が上昇すると反応が促進され、また、酸化生成したFe<sup>2+</sup>はジカルボナト錯体[Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>を形成し水溶性となって窒化鉄表面から離れていくことにより、反応全体の速度が速くなると考察された。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

アンモニアは窒素肥料の原料として人類の食糧を支えてきた。近年は水素キャリアやクリーンな燃料としても注目されているが、工業的生産法である「ハーバー・ボッシュ法」はエネルギーと化石燃料を大量に消費し、また膨大な量の温室効果ガスを排出しているため、これに代わる温和でクリーンなプロセスが求められている。

本研究では窒化鉄を原料とし、炭酸水の利用により常温・常圧で水を水素源とするアンモニア合成ができることを見出し、反応を効率化する条件をみつけることができた。鉄は安価で普遍的な元素であり、鉄に窒素を化合させた窒化鉄は社会的にも活用が進められている安定な物質である。この窒化鉄粉末を炭酸水と混合するだけで、手軽にアンモニア水が得られる。ハーバー・ボッシュ法のような高温・高圧条件を作らなくても簡単にアンモニアを合成できるため、大規模設備を必要とせず、小型のプラントで生産ができる。毒物に分類されるアンモニアは貯蔵に制限があり、必要なときにその都度購入することになりかねないが、工業・農業の現場、コミュニティや家庭など、使いたいときに使いたいところでアンモニアを調達できるようになる。また原料として、可燃性で貯蔵や取り扱いに気を使う水素 H<sub>2</sub> を供給する必要がなく、炭酸水を用いて合成ができるため、二酸化炭素を排出する工場などで、二酸化炭素を大気中へ放出せず固定化するとともに、アンモニアを製造することもできる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究の基本となる反応は金属と水との間の酸化還元反応であり、教科書的な原理に基づくため化学を学び始めたばかりの人にもわかりやすい内容である。その上、現在社会におけるエネルギー・資源問題にも貢献できるテーマである。一方で反応のメカニズムは単純ではなく、研究対象としては取り組む価値の高い深みのあるテーマである。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

最新の成果に関するものは現在準備中

#### 7 補助事業に係る成果物

該当なし

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 学校法人五島育英会東京都市大学

(ガッコウホウジンゴトウイクエイカイトウキョウトシダイガク)

住 所: 〒158-8557

東京都世田谷区玉堤 1-28-1

担 当 者: 事務員 井利 彩香 (ジムイン イリ アヤカ)

担 当 部 署: 研究推進部 外部資金課 (ケンキュウスイシンブ ガイブシキンカ)

E - m a i l: gaibushikin@tcu.ac.jp

U R L: <https://www.esse.tcu.ac.jp/labs/nano1/>